

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013143997

WPI Acc No: 2000-315869/ 200027

XRAM Acc No: C00-095330

Polyisobutylene production process

Patent Assignee: EFREMOV SYNTHETIC RUBBER WKS STOCK CO (EFRE-R)

Inventor: AKSENOV V I; GOLOVINA N A; ZOLATAREV V L

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
RU 2130948	C1	19990527	RU 98109358	A	19980520	200027 B

Priority Applications (No Type Date): RU 98109358 A 19980520

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
RU 2130948	C1			C08F-110/10	

Abstract (Basic): RU 2130948 C1

NOVELTY - Polyisobutylene useful as thickening lubricant additive and source for preparing hermetics, glues, and other products is produced by polymerization of isobutylene in hydrocarbon solvents in presence of catalytic system consisting of titanium halides and trialkylaluminum, in particular, triisobutylaluminum. Process is carried out at temperature from -40 to +40 C by way of consecutively adding, to solvent (toluene, xylene, n-hexane, isopentane), isobutylene in amount 10-60 wt %, divinylbenzene in amount 0.1-5.0% based on isobutylene weight, titanium tetrachloride on the basis of 0.005-2.0 mole per 100 kg of monomer, and triisobutylaluminum at Ti/Al molar ratio from 20 to 0.5.

USE - Polymerization reactions and lubricant additives.

ADVANTAGE - Reduced consumption of catalytic system components, increased yield of product, and increased its thickening capability with low molecular weight. 5 ex

pp; 0 DwgNo 0/0

Title Terms: POLYISOBUTYLENE; PRODUCE; PROCESS

Derwent Class: A12; A17; G03

International Patent Class (Main): C08F-110/10

File Segment: CPI



(19) RU (11) 2 130 948 (13) C1
(51) МПК⁶ C 08 F 110/10

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98109358/02, 20.05.1998

(46) Дата публикации: 27.05.1999

(56) Ссылки: А.В.Топчиев и др. Полимеризация изобутилена в присутствии триэтилалюминия и четыреххлористого титана. - Доклады АН СССР, 1956, т. 3, N 1, с. 121. RU 2091396, 20.11.96. RU 2091397, 20.11.96. US 5378779, 03.01.95. DE 1720954 B2, 22.01.76. DE 3404764 A1, 14.08.85.

(98) Адрес для переписки:
301860, Ефремов, Тульской обл.,
ул.Строителей, 2, Аксенову В.И.

(71) Заявитель:

Открытое акционерное общество
"Ефремовский завод синтетического каучука"

(72) Изобретатель: Аксенов В.И.,

Головина Н.А., Золотарев В.Л., Грищенко
А.И., Бырихин В.С., Несмелов А.И., Мурачев
В.Б.

(73) Патентообладатель:

Открытое акционерное общество
"Ефремовский завод синтетического каучука"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

(57) Реферат:

Способ может быть использован для получения полиизобутилена, полученный продукт используют в качестве загущающих присадок к пластичным смазкам, моторным и дизельным маслам, для изготовления герметиков, клеев и других изделий. Полиизобутилен получают полимеризацией изобутилена в углеводородных растворителях в присутствии каталитической системы, состоящей из галогенидов титана и триалкилалюминия. В качестве триалкилалюминия используют триизобутилалюминий, а процесс проводят при температуре от (-40°C) до +40°C путем

последовательного ввода в растворитель (толуол, ксилол, н-гексан, изопентан) изобутилена в количестве 10 - 60 мас.%, дивинилбензола в количестве 0,1 - 5,0 мас.% на изобутилен, четыреххлористого титана из расчета 0,05 - 2,0 моля на 100 кг мономера и триизобутилалюминия при мольном отношении титан : алюминий 20 - 0,5. Способ позволяет получать полиизобутилен в толуоле, ксилоле, гексане, изопентане при пониженных расходах компонентов каталитической системы, с высоким выходом и имеющий повышенную загущающую способность при низкой молекулярной массе. 1 табл.

RU 2 130 948 C1

RU 2 130 948 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 130 948** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 110/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98109358/02, 20.05.1998

(46) Date of publication: 27.05.1999

(98) Mail address:
301860, Efremov, Tul'skoj obl.,
ul.Stroitelej, 2, Aksenovu V.I.

(71) Applicant:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Efremovskij zavod sinteticheskogo kauchuka"

(72) Inventor: Aksenov V.I.,
Golovina N.A., Zolotarev V.L., Grishchenko
A.I., Byrikhin V.S., Nesmelov A.I., Murachev V.B.

(73) Proprietor:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Efremovskij zavod sinteticheskogo kauchuka"

(54) **POLYISOBUTYLENE PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: polymerization reactions and lubricant additives. SUBSTANCE: polyisobutylene useful as thickening lubricant additive and source for preparing hermetics, glues, and other products is produced by polymerization of isobutylene in hydrocarbon solvents in presence of catalytic system consisting of titanium halides and trialkylaluminum, in particular, triisobutylaluminum. Process is carried out at temperature from -40 to +40 C by way of

consecutively adding, to solvent (toluene, xylene, n-hexane, isopentane), isobutylene in amount 10-60 wt %, divinylbenzene in amount 0.1-5.0% based on isobutylene weight, titanium tetrachloride on the basis of 0.005-2.0 mole per 100 kg of monomer, and triisobutylaluminum at Ti/Al molar ratio from 20 to 0.5. EFFECT: reduced consumption of catalytic system components, increased yield of product, and increased its thickening capability with low molecular weight. 5 ex

RU 2 130 948 C1

RU 2 130 948 C1

Изобретение относится к технике полимеризации изобутилена, а получаемый полиизобутилен используется в качестве загущающих присадок к пластичным смазкам, моторным и дизельным маслам, для изготовления герметиков, клеев и других изделий.

Известны способы получения полиизобутилена в углеводородных растворителях в присутствии каталитических систем на основе кислот Льюиса, в том числе и соединений титана (IV) в комбинации со специально вводимыми добавками (катионогенами, протоногенами и т.п.) или соединений титана и триалкилалюминия [1,2]. Процессы проводят в алифатических или галоидсодержащих углеводородных растворителях при температурах, как правило, ниже 0°C.

К недостаткам известных способов относятся необходимость очень высоких расходов компонентов каталитической системы, использование дорогостоящих и токсичных хлорсодержащих растворителей, широкое молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров, возможность протекания вторичных реакций при использовании ароматических соединений в качестве растворителей.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения полиизобутилена путем полимеризации изобутилена в изооктане при температуре от -25 до +75°C. При этом в растворитель последовательно вводят компоненты катализатора - триэтилалюминий и четыреххлористый титан из расчета мольного отношения титан: алюминий 2: 1 или 1:16 и далее в течение 2,5-3 часов вводят изобутилен [3]. Количество катализатора определяется из расчета 1 мас.% триэтилалюминия с раствором, количества изобутилена - от 98 до 226 г; в этих условиях конверсия мономера при температурах выше 0°C составляет около 30%.

Недостатками этого известного способа являются высокий расход катализатора, малая эффективность процесса, особенно при температуре полимеризации выше 0°C, низкое значение загущающей способности образующихся полимеров, имеющих молекулярную массу менее 10000.

Целью настоящего технического решения является способ получения полиизобутилена в толуоле, н-гексане, изопентане или ксилоле при пониженных расходах компонентов каталитической системы и высоких выходах полимера, имеющего повышенное значение загущающей способности при низкой молекулярной массе.

Сущность предлагаемого технического решения заключается в том, что полимеризацию изобутилена проводят в изопентане, н-гексане, толуоле или ксилоле при температуре от -40 до +40°C путем последовательного ввода в растворитель изобутилена из расчета его содержания от 10 до 60 мас.%, дивинилбензола из расчета от 0,1 до 5,0 мас. % на изобутилен, четыреххлористого титана из расчета от 0,05 до 2,0 моль на 100 кг мономера и триизобутилалюминия из расчета мольного отношения титан:алюминий от 20 до 0,5.

Ограничения по концентрации мономера обусловлены экономичностью, техникой безопасности процесса и высокой динамической вязкостью полимеризата (раствора готового полиизобутилена), крайне затрудняющей его транспортировку по трубопроводам.

Пределы по концентрации четыреххлористого титана установлены с учетом резкого падения эффективности процесса при уменьшении этой величины ниже 0,05, незначительности ее влияния на скорость процесса при увеличении свыше 2,0 моль на 100 кг мономера, а также требованиями по чистоте готовой продукции.

В случае вывода дивинилбензола менее 0,1 мас.%, загущающая способность полимера не увеличивается, а при значениях более 5,0 мас.% возможно протекание побочных реакций с образованием нерастворимых продуктов.

Ограничения по температуре полимеризации определены экономической целесообразностью и возможностью протекания побочных реакций алкилирования толуола и образования значительных количеств димеров изобутилена.

Пределы по мольному отношению титан:алюминий выбраны с учетом резкого снижения скорости полимеризации при $Ti/Al < 0,5$ и нецелесообразности больших расходов компонентов катализатора, что требует также проведения дополнительной отмывки продукта от их остатков.

Последовательность ввода всех компонентов системы в растворитель не оказывает заметного влияния на скорость процесса и характеристики получаемого продукта.

После проведения полимеризации в реакционную массу вводят этиловый (метилловый) спирт для разрушения остатков катализатора и выделяют полимер известными способами путем отмывки водой от остатков катализатора, а при необходимости и отгонкой растворителя на роторно-пленочном испарителе или водной дегазацией острым паром с последующей сушкой на горячих вальцах или в вакуум-сушильном шкафу.

Полимер характеризуют по молекулярной массе (по Штаудингеру, хлороформ, 20°C), молекулярным параметрам (из данных гель-проникающей хроматографии) и загущающей способности, определяемой как разность между значениями кинематической вязкости раствора полиизобутилена в турбинном масле с концентрацией 5 мас.% и чистого масла.

Условия полимеризации и свойства полученных полимеров представлены в таблице.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется нижеприведенными примерами.

Пример 1 (по прототипу).

В металлический лабораторный реактор емкостью 3 литра, снабженный устройствами для загрузки и выгрузки реагентов, замера давления и температуры, мешалкой и рубашкой для термостатирования, вводят 990 г (1430,6) мл изооктана, предварительно осушенного над активированной окисью алюминия и обескислороженного, 255,5 г (425,8 мл) изобутилена, далее 60 г (90 мл)

раствора триэтилалюминия в керосине с концентрацией 16,7 мас.% из расчета создания концентрации 1,0 мас.% и раствор четыреххлористого титана в изоктане с концентрацией 1,82 моль/л из расчета мольного отношения алюминий:титан = 1:2. Все операции по загрузке и выгрузке осуществляют в токе осушенного и обескислороженного азота (как и в последующих примерах).

Процесс проводят при температуре $30 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Выход полимера составляет 56,1%, его средневязкостная молекулярная масса по Штаудингеру (M_v) = 5300, среднечисловая молекулярная масса (M_n) = 6800, индекс полидисперсности (M_w/M_n) = 11,2, загущающая способность = 1,5 сСт.

Пример 2 (и далее по изобретению).

Отличается от примера 1 тем, что в реактор вводят 1067,2 г (1226,7 мл) толуола и 120 г (200 мл) изобутилена. Далее последовательно подают толуольные растворы дивинилбензола с концентрацией 12,0 г/л в количестве 0,1 мас.% на изобутилен, четыреххлористого титана с концентрацией 0,02 моль/л в количестве 0,05 моль/100 кг мономера и триизобутилалюминия с концентрацией 0,02 моль/л из расчета мольного отношения титан:алюминий, равного 2:1. Расчет концентрации шихты в этом и других примерах произведен с учетом растворителя, поступающего с компонентами каталитической системы и дивинилбензолом.

Процесс проводят при температуре 40°C в течение 10 минут. Выход полимера составляет 98%, M_v = 5400, M_n = 4800, M_w/M_v = 3,5, загущающая способность = 8,1 сСт.

Пример 3.

В металлический реактор вводят 194,4 г (294,5 мл) н-гексана и 300 г (500 мл) изобутилена, охлаждают до (-10°C) и вводят 1,5 г 100%-ного дивинилбензола, толуольный раствор триизобутилалюминия с концентрацией 0,3 моль/л и раствор четыреххлористого титана с концентрацией 0,2 моль/л из расчета по дозировке TiCl_4 0,2 моль на 100 кг мономера и мольного соотношения титан:алюминий, равного 0,5.

Полимеризацию проводят при (-10°C) в течение 30 минут. Выход полимера составляет 95%, M_v = 14700, M_n = 13600, M_w/M_v = 3,8, загущающая способность = 20,3 сСт.

Пример 4.

В металлический реактор вводят 592,4 г (955,5 мл) изопентана, 150 г (250 мл)

изобутилена, 7,5 г 100%-ного дивинилбензола, раствор четыреххлористого титана в толуоле с концентрацией 0,6 моль/л из расчета 0,2 моль на 100 кг мономера и толуольный раствор триизобутилалюминия с концентрацией 0,05 моль/л из расчета мольного отношения титан:алюминий, равного 20.

Процесс проводят при 10°C в течение 15 минут. Выход полимера (с учетом загруженного дивинилбензола) составляет 97%, M_v = 9600, M_n = 11500, M_w/M_v = 6,3, загущающая способность = 12,5 сСт.

Пример 5.

В металлический реактор вводят 413 г (480,2 мл) ксилола, 180 г (300 мл) изобутилена, далее подают 1,8 г 100%-ного дивинилбензола, охлаждают до (-40°C) и вводят толуольный раствор триизобутилалюминия с концентрацией 0,18 моль/л и раствор четыреххлористого титана в ксилоле с концентрацией 0,18 моль/л из расчета 0,4 моль TiCl_4 на 100 кг мономера и мольного отношения титан:алюминий, равного 1,0.

Полимеризацию проводят при (-40°C) в течение 60 минут. Выход полимера составляет 96%, M_v = 5300, M_n = 5400, M_w/M_n = 4,7, загущающая способность = 9,6 сСт.

Список литературы, принятой во внимание при составлении заявки:

1. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов. М.: "Мир", 1978. С. 157.
2. M.M. Hamada, J.H. Gary. Polymer Preprints. 1966. V. 9. P. 143.
3. А. В. Топчиев, Б.А. Кренцель, Н.Ф. Богомолова, Ю.Я. Гольдфарб. Полимеризация изобутилена в присутствии триэтилалюминия и четыреххлористого титана. Доклады АН СССР. 1956 Т. 3, N 1. С. 121.

Формула изобретения:

Способ получения полиизобутилена полимеризацией изобутилена в углеводородных растворителях в присутствии каталитической системы, состоящей из галогенидов титана и триалкилалюминия, отличающийся тем, что в качестве триалкилалюминия используют триизобутилалюминий, а процесс проводят при (-40°C) - $(+40^\circ\text{C})$ путем последовательного ввода в растворитель изобутилена в количестве 10 - 60 мас.%, дивинилбензола в количестве 0,1 - 5,0 мас.% на изобутилен, четыреххлористого титана из расчета 0,05 - 2,0 моля на 100 кг мономера и триизобутилалюминия при мольном соотношении титан : алюминий 20 - 0,5.

Таблица
Условия полимеризации изобутилена и свойства
полученного полимера

Показатели	No примера				
	1	2	3	4	5
I. Условия процесса:					
Концентрация мономера в шихте, мас. %	20	10	60	20	30
Концентрация $TiCl_4$, моль на 100 кг мономера	54	0,05	0,2	2,0	0,4
Мольное отношение Ti/Al	2	2,0	0,5	20	1,0
Количество дивинилбензола, мас. % на мономер	-	0,1	0,5	5,0	1,0
Температура, °C	30	40	-10	10	-40
Время, мин	240	10	30	15	60
Конверсия (выход полимера), %	56,1	98	95	97	96
Растворитель	изооктан	толуол	гексан	изопентан	ксилол
II. Свойства полимеров:					
M_v по Штаудингеру. 10^{-3}	5,3	5,4	14,7	9,6	5,3
$M_n \cdot 10^{-3}$	6,8	4,8	13,6	11,5	5,4
M_w/M_n	11,2	3,5	3,8	6,3	4,7
Загущающая способность полимера, сСт	1,5	8,1	20,3	12,5	9,6

RU 2130948 C1

RU 2130948 C1